

# Interacción entre resonancias plasmónicas de red y procesos no lineales de generación de segundo armónico

**Pablo Palacios Alonso**

Tutores: Pablo Molina y Mariola Ramírez

24 de mayo de 2019

## Resumen

En este trabajo se ha estudiado el efecto que tiene la presencia de una red de nanopartículas de plata sobre un cristal de  $LiNbO_3$  periódicamente polarizado (PPLN) a la hora de intensificar la señal de segundo armónico direccional generado en dicho cristal. Concretamente hemos estudiado la interacción de la señal no lineal generada con las resonancias plasmónicas de red que soportan los arreglos metálicos ordenados de forma periódica. El estudio se ha llevado a cabo para distintas geometrías plasmónicas (cadenas lineales y estructuras laminares formadas por nanopartículas de plata distribuidas aleatoriamente) y se ha analizado como varía la intensidad de la señal del segundo armónico generado en función del ángulo de incidencia del haz fundamental. Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de intensificar la señal no lineal generada hasta en un orden de magnitud.

## 1. Introducción

El desarrollo de dispositivos fotónicos capaces de operar eficientemente a escalas nanométricas (nanofotónica) constituye hoy en día una línea de investigación muy intensa debido a sus múltiples aplicaciones en numerosos campos de la ciencia y la tecnología. En los últimos años se han realizado múltiples investigaciones sobre la posibilidad de utilizar nanoestructuras metálicas con este fin debido a la gran capacidad que tienen de confinar e intensificar la radiación electromagnética en escalas nanométricas.

En esta línea, hemos querido estudiar el efecto que puede tener el uso de redes periódicas de nanopartículas metálicas en la generación de segundo armónico direccional en un cristal ferroeléctrico polarizado periódicamente, así como su acoplo con la señal de segundo armónico generada en el sustrato.

La estructuración del trabajo ha sido la siguiente: Se ha comenzado haciendo un análisis teórico de los fundamentos de la generación de segundo armónico direccional en un PPLN, para después pasar a estudiar los fundamentos teóricos de las resonancias de red plasmónica. Una vez finalizado este análisis se muestran los resultados obtenidos: En primer lugar se estudia teórica y experimentalmente la generación de segundo armónico direccional (difracción Raman-Nath no lineal) en función del ángulo de incidencia del haz fundamental en un cristal PPLN. A continuación se analiza el efecto de la red plasmónica en la generación de segundo armónico, diferenciando dos geometrías diferentes de la red plasmónica: Una estructura lami-

nar con nanopartículas ordenadas aleatoriamente y una estructura unidimensional en la que las nanopartículas se ordenan formando cadenas.

## 2. Modelo teórico

### 2.1. Generación de segundo armónico colineal

La generación de segundo armónico es un proceso no lineal de segundo orden mediante el cual dos fotones de frecuencia  $\omega$  interactúan con un medio no lineal para dar lugar a uno de frecuencia  $2\omega$ . La descripción de los procesos no lineales de orden  $n$  que tienen lugar cuando interactúa la luz con un medio no lineal, se hace a través del tensor de susceptibilidad eléctrica ( $\chi^{(n)}$ ), que relaciona el campo eléctrico que atraviesa el medio con la polarización inducida en dicho medio. Este tensor depende de la simetría del material y para que tenga lugar la generación de segundo armónico es necesario que  $\chi^{(2)} \neq 0$ , lo cual ocurre cuando el material es no centrosimétrico.

Utilizando argumentos de simetría se puede demostrar que  $\chi^{(2)}$  se puede escribir como una matriz 3x6 ( $d_{ij}$ ), de manera que la polarización de segundo orden viene dada por [1]:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x(\omega) \\ E_y(\omega) \\ E_z(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix} \quad (1)$$

Donde los coeficientes no lineales  $d_{ij}$  son constantes que dependen de cada material.

Pese a que la condición de que el cristal sea no centro-simétrico la cumplen muchos cristales, la intensidad del segundo armónico generado suele ser tan baja que es totalmente despreciable. Esto se debe a que el haz fundamental y su segundo armónico viajan a distinta velocidad por el medio cristalino (debido a que el índice de refracción en general varía con la frecuencia de la onda) de modo que a partir de cierta longitud recorrida por el cristal (la longitud de coherencia) ambas ondas comienzan a interferir destructivamente impidiendo que el segundo armónico alcance intensidades significativas. Se puede demostrar que la intensidad del segundo armónico varía con la longitud recorrida dentro del cristal como [2]:

$$I \propto d_{eff}^2 I_\omega^2 \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 \text{sinc}^2\left(\frac{L\Delta k}{2}\right) \quad (2)$$

Donde  $I_\omega$  es la intensidad del haz incidente,  $d_{eff}$  es una función que determina la intensidad de la polarización del segundo armónico generado en función de las distintas direcciones de propagación de la onda y  $\Delta k$  es el desfase entre las dos ondas, y viene dado por:

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot (n_{2\omega} - n_\omega) \quad (3)$$

Para conseguir una generación eficiente de segundo armónico es necesario corregir el desfase

entre las dos ondas, para ello existen dos métodos, el quasi ajuste de fases (QPM) y el ajuste de fases birrefringente (BPM):

El BPM consiste en utilizar un material birrefringente y orientarlo de manera que el índice de refracción ordinario del haz fundamental sea igual que el índice extraordinario del segundo armónico, para que así el desfase entre las dos ondas sea igual a 0 e interfirieran constructivamente a lo largo de todo su recorrido por el cristal. De esta forma la intensidad del haz generado crecerá cuadráticamente con la distancia recorrida.

El otro método es el QPM, que consiste introducir una modulación periódica del signo de la susceptibilidad eléctrica no lineal (Figura 1(a)) de manera que cuando el haz ha recorrido una longitud de coherencia ( $l_c$ ) y vaya a comenzar a interferir destructivamente con el segundo armónico, cambie el signo de la susceptibilidad eléctrica para así inducir un desfase relativo de  $\pi$  entre las dos ondas de manera que la interferencia vuelva a ser constructiva.

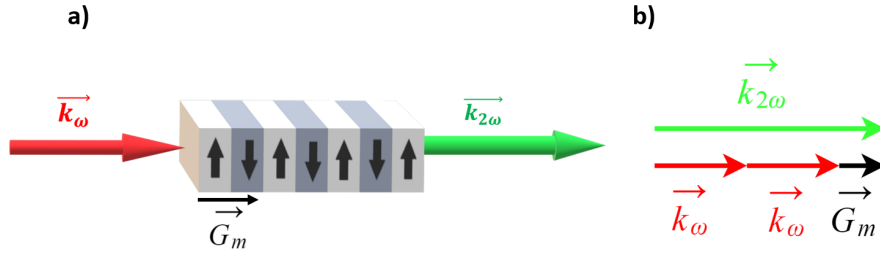


Figura 1: Representación de un PPLN sobre el que incide un haz en la dirección perpendicular al eje óptico del cristal para generar segundo armónico colineal. b) Esquema del ajuste de fases para esta configuración.

En el caso de los cristales ferroeléctricos la modulación periódica se obtiene invirtiendo el signo de la polarización espontánea. Repitiendo esto cada longitud de coherencia a lo largo de todo el cristal las 2 ondas siempre van a interferir constructivamente y la intensidad también va a crecer cuadráticamente con la distancia, aunque un poco más despacio que con el BPM, como puede verse en la figura 2 [3].

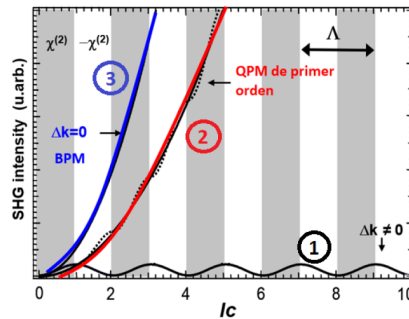


Figura 2: Comparación de la intensidad del segundo armónico al propagarse por el cristal cuando no se corrige el desfase entre las dos ondas (1), cuando se corrige por QPM (2) y cuando se corrige por BPM (3)

## 2.2. Generación de segundo direccional (no colineal)

En este trabajo en lugar de incidir con el haz de bombeo en la dirección perpendicular a la polarización espontánea (Figura 1(a)), incidimos de forma paralela (Figura 3(a)), para así conseguir generación de segundo armónico direccional, es decir, de esta forma conseguimos generar un patrón de difracción no lineal con el segundo armónico generado. [4]

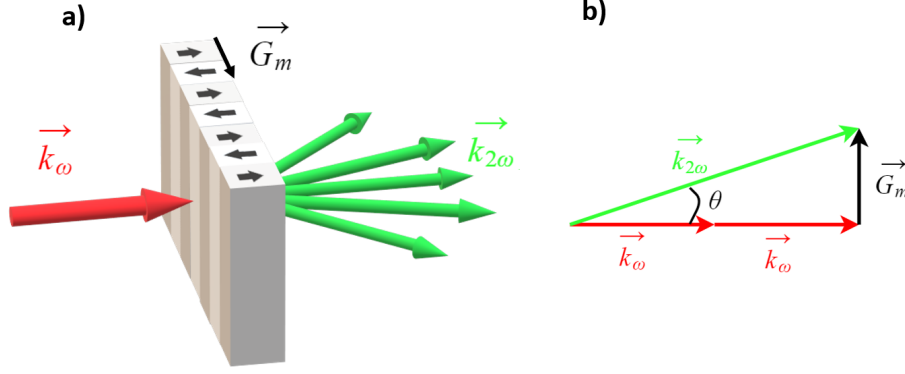


Figura 3: a) Representación de un PPLN sobre el que incide un haz en la dirección paralela al eje óptico del cristal para generar segundo armónico direccional. b) Esquema del ajuste de fases para esta configuración.

En esta disposición la ecuación de conservación del momento adopta una forma vectorial, y el ajuste completo de fases (Figura 3(b)) puede escribirse como:

$$\vec{k}_{2\omega} = 2\vec{k}_{\omega} + \vec{G}_m \quad (4)$$

Donde  $\vec{G}_m$  es un vector definido por la periodicidad del cristal. Esta condición impone que el periodo de la red ( $\Lambda$ ) tiene que satisfacer la siguiente relación:

$$\Lambda = \frac{m\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{n_{2\omega}^2 - n_{\omega}^2}} \quad (5)$$

En nuestro caso particular, en el que estamos incidiendo sobre un cristal de  $LiNbO_3$  iluminado con un láser de Nd:YAG que emite en 1064 nm, necesitaríamos un periodo de red de  $0,8 \mu m$ , para lograr un ajuste completo de fases a primer orden ( $m = 1$ ), lo que es un tamaño demasiado pequeño como para ser fabricado fácilmente.

Sin embargo, pese a que esta condición es difícil de conseguir en el rango visible del espectro no es necesaria para observar segundo armónico direccional (Figura 4) ya que basta con que se de un ajuste de fases transversal o longitudinal, lo que da lugar respectivamente a la difracción no lineal Raman-Nath y a la generación de segundo armónico Cherenkov [1].



Figura 4: Imagen del patrón de difracción no lineal observado al incidir sobre el PPLN en la dirección paralela del eje óptico del cristal, donde se diferencian los puntos debidos a la generación de segundo armónico Cherenkov y a la difracción no lineal Raman-Nath

### Ajuste de fases transversal (Generación de segundo armónico tipo Raman-Nath)

El ajuste de fases transversal sucede cuando hay un ajuste perfecto entre el vector de onda del segundo armónico y un vector de la red recíproca, sin importar la presencia de un desfase ( $\Delta k$ ) en la dirección del haz fundamental tal y como se ve en la figura 5.

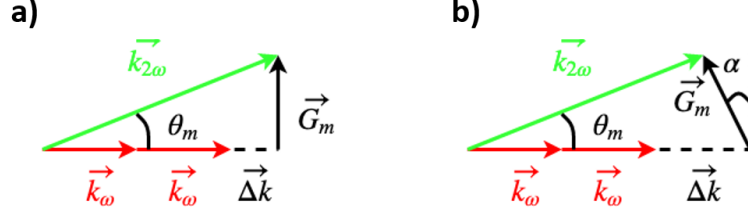


Figura 5: Representación vectorial del ajuste de fases transversal, a) a incidencia normal, y b) a incidencia con un ángulo arbitrario

A partir de los diagramas de la figura 5 podemos obtener los ángulos  $\theta_m$  a los que se genera el segundo armónico aplicando el teorema del seno sobre el triángulo de la figura 5 (b). De esta forma puede demostrarse que los ángulos a los que se genera el segundo armónico verifican:

$$\sin(\theta_m) = \frac{m\lambda}{2\Lambda n_{2\omega}} \cdot \cos(\alpha) \quad (6)$$

A la vista de la ecuación 6, vemos que la dirección del segundo armónico generado tiene una dependencia directa con el periodo de la red no lineal, tal y como se muestra en la figura 6 donde se han marcado los primeros órdenes del patrón de difracción no lineal.

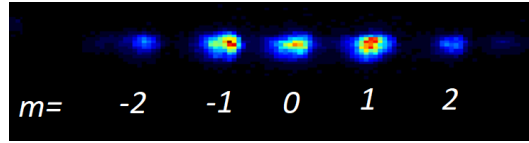


Figura 6: Imagen de un patrón de difracción no lineal Raman-Nath donde se distinguen varios órdenes de difracción

### Ajuste de fases longitudinal (Generación de segundo armónico tipo Cherenkov)

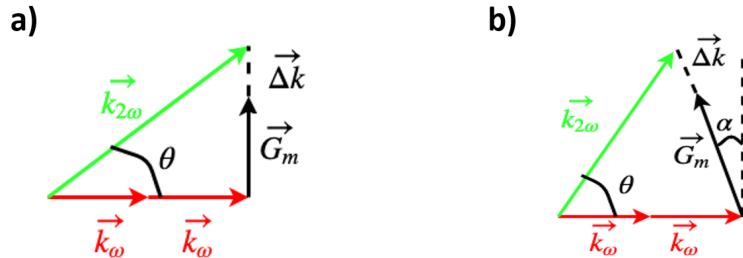


Figura 7: Representación vectorial del ajuste de fases longitudinal, a) a incidencia normal, y b) a incidencia con un ángulo arbitrario

El ajuste de fases longitudinal ocurre cuando hay un ajuste de fases perfecto entre el vector de onda del segundo armónico y dos veces el vector de onda del haz fundamental, sin importar

la presencia de un desfase ( $\Delta k$ ) en la dirección de los vectores de la red recíproca, es decir, en este caso la direccionalidad del haz generado es independiente de la periodicidad de la red .

Nuevamente, a partir de los diagramas de la figura 7 y aplicando relaciones trigonométricas, se demuestra que la condición que verifica el ángulo al que se genera el segundo armónico dentro del  $LiNbO_3$  es:

$$\cos(\theta) + \tan(\alpha)\sin(\theta) = \frac{n_\omega}{n_{2\omega}} \quad (7)$$

### 2.3. Intensidad del segundo armónico en función del ángulo de incidencia

Una vez evaluada la direccionalidad de la señal generada y con el fin de evaluar la intensidad de los haces de segundo armónico generados, tenemos que empezar por calcular  $d_{eff}^{(o)}$  y  $d_{eff}^{(e)}$  que nos indican la intensidad con la que se genera el segundo armónico con polarización ordinaria (perpendicular al eje óptico) y extraordinaria (paralela al eje óptico) respectivamente.

Para determinar estas funciones vamos a particularizar la ecuación 1 para un cristal de  $LiNbO_3$  y la geometría de nuestro problema. Con esta ecuación podemos calcular la polarización del segundo armónico en las direcciones de los ejes cartesianos, para después proyectar estas polarizaciones sobre las direcciones ordinaria y extraordinaria y así encontrar los  $d_{eff}$ .

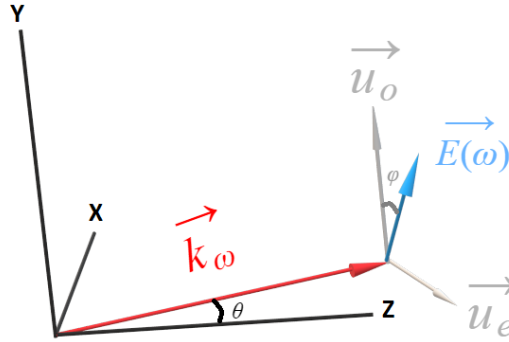


Figura 8: Esquema de la propagación del haz fundamental por el medio cristalino, donde se indica la dirección de los vectores implicados en la generación de segundo armónico

Como se representa en la figura 8, el haz fundamental se propaga en el plano xz formando un ángulo  $\theta$  con el eje z y tiene una polarización determinada por el ángulo  $\varphi$ , que es el ángulo que forma el vector campo eléctrico con el eje y, que es paralelo al eje ordinario del cristal ya que el haz no sale del plano xz.

A partir de la imagen se deduce que el vector campo eléctrico se puede escribir como:

$$\vec{E}(\omega) = E_0 \cdot (-\cos(\theta)\sin(\varphi), \cos(\varphi), \sin(\theta)\sin(\varphi)) \quad (8)$$

Por otro lado se puede demostrar a partir de la geometría del  $LiNbO_3$  que la matriz  $d_{ij}$  para este material tiene la forma [1]:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Utilizando el campo eléctrico de la expresión 8 junto con la ecuación 1 y la matriz  $d_{ij}$  obtenemos que la polarización en las direcciones de los ejes cartesianos es:

$$P_x(2\omega) = -4\varepsilon_0 E_0^2 \cdot d_{31} \cos(\theta) \sin(\varphi) \cdot [\cos(\varphi) + \sin(\theta) \sin(\varphi)] \quad (10)$$

$$P_y(2\omega) = 2\varepsilon_0 E_0^2 \cdot \{d_{22} \cdot [\cos^2(\varphi) - \cos^2(\theta) \sin^2(\varphi)] - d_{31} \sin(\theta) \sin(2\varphi)\} \quad (11)$$

$$P_z(2\omega) = 2\varepsilon_0 E_0^2 \cdot \{d_{31} \cdot [\cos^2(\varphi) + \cos^2(\theta) \sin^2(\varphi)] + d_{33} \sin^2(\theta) \sin^2(\varphi)\} \quad (12)$$

$$(13)$$

Ahora vamos a proyectar estas polarizaciones sobre las direcciones ordinaria y extraordinaria del cristal, que vienen dadas por:

$$\vec{u}_o = (0, 1, 0) \quad (14)$$

$$\vec{u}_e = (\cos(\tilde{\theta}), 0, \sin(\tilde{\theta})) \quad (15)$$

Donde  $\tilde{\theta}$  es el ángulo con el que se propaga el segundo armónico por el cristal y no tiene por que coincidir con el ángulo con el que se propaga el haz fundamental.

Haciendo las proyecciones encontramos que las polarizaciones ordinaria y extraordinaria del segundo armónico son:

$$P_o(2\omega) = -P_y(2\omega) \quad (16)$$

$$P_e(2\omega) = \sin(\tilde{\theta}) P_x(2\omega) + \cos(\tilde{\theta}) P_z(2\omega) \quad (17)$$

En nuestro trabajo, utilizamos siempre polarización paralela ( $\varphi = 0$ ) o perpendicular ( $\varphi = \pi/2$ ) al eje y, particularizando para estas polarizaciones encontramos que:

Para polarización paralela los  $d_{eff}$  valen:

$$d_{eff}^{(o)} = -d_{22} \quad (18)$$

$$d_{eff}^{(e)} = d_{31} \sin(\theta) \quad (19)$$

Y para polarización perpendicular, obtenemos:

$$d_{eff}^{(o)} = 2d_{22} \sin^2(\theta) \quad (20)$$

$$d_{eff}^{(e)} = \sin(\tilde{\theta}) \cdot \{d_{31} \cos^2(\theta) + d_{33} \sin^2(\theta)\} + d_{31} \cos(\tilde{\theta}) \sin(2\theta) \quad (21)$$

Una vez determinados los  $d_{eff}$ , lo último que necesitamos determinar es la distancia  $L$  que recorre el haz por el interior del cristal para así poder utilizar la ecuación 2 y cuantificar la intensidad del segundo armónico generado.

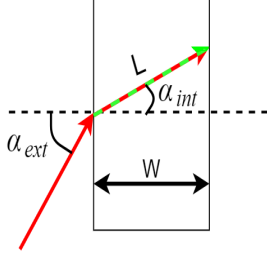


Figura 9: Esquema de la propagación de la luz a lo largo del cristal para el orden 0 del patrón de difracción no lineal

A partir de la figura 9 se deduce que podemos relacionar la longitud  $L$  con el ángulo de propagación en el interior del cristal ( $\alpha_{int}$ ) como:

$$L = \frac{W}{\cos(\alpha_{int})} \quad (22)$$

Donde  $W$  es el espesor del cristal y  $\alpha_{int}$  el ángulo con el que se propaga a través de la muestra. Utilizando la ley de Snell para relacionar el ángulo de propagación interno con el ángulo de incidencia, obtenemos la siguiente ecuación para la longitud recorrida en función del ángulo de incidencia.

$$L = W \cdot \frac{n_{\omega}^o}{\sqrt{(n_{\omega}^o)^2 - \sin^2(\alpha_{ext})}} \quad (23)$$

Donde hay que tener en cuenta que el  $LiNbO_3$  es un material birrefringente y por tanto cuando incidimos con polarización perpendicular al eje óptico del cristal, hay que utilizar el índice de refracción extraordinario, que depende del ángulo de propagación del haz dentro del medio cristalino como [3]:

$$\frac{1}{n_e(\alpha_{int})^2} = \frac{\cos^2(\alpha_{int})}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\alpha_{int})}{n_e^2} \quad (24)$$

Utilizando la longitud de la ecuación 23 junto con la expresión 2, encontramos que las curvas de intensidad para diferentes espesores tienen la siguiente forma:

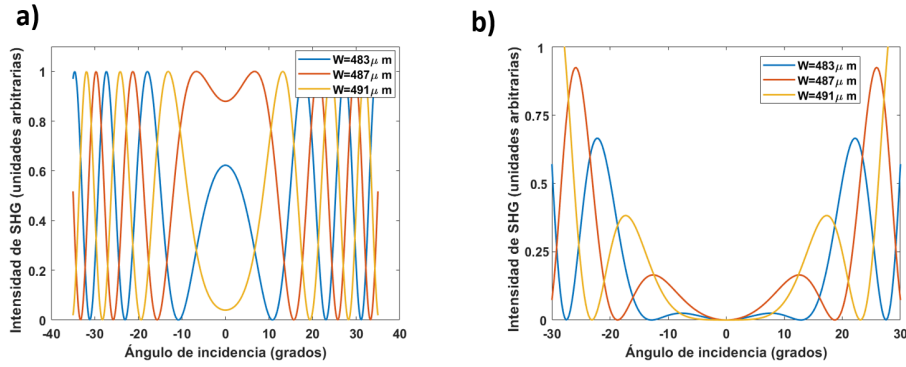


Figura 10: Cálculo teórico de la variación de la intensidad del segundo armónico con el ángulo de incidencia para diferentes grosores a) para polarización paralela y b) para polarización perpendicular al eje óptico. Vemos que aunque la variación del espesor es muy pequeña, la posición de los máximos cambia mucho de un grosor a otro

En ambos casos, la intensidad de segundo armónico generado presenta un comportamiento oscilatorio, que da lugar a una serie de máximos y mínimos cuyas posiciones angulares dependen del espesor del cristal y del estado de polarización del haz fundamental. Con el fin de evaluar este efecto, se ha determinado computacionalmente la posición angular de los máximos en función del espesor del cristal y del estado de polarización, obteniendo los siguientes diagramas:



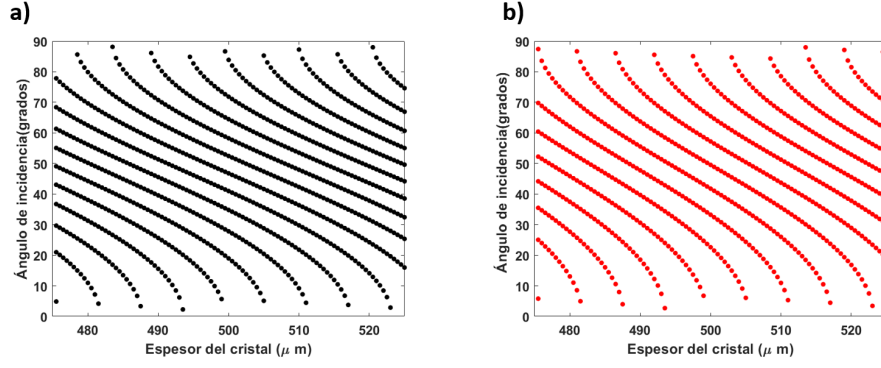


Figura 11: Cálculo teórico de la posición angular de los máximos de intensidad a) para polarización paralela al y b) para polarización perpendicular al eje óptico.

Podemos ver que la forma de los diagramas es similar, aunque hay un desplazamiento entre las posiciones de las máximos de un diagrama a otro. Por ejemplo cuando la polarización es paralela al eje óptico y el grosor es de  $500 \mu m$  los tres primeros máximos aparecen en  $19.0^\circ$ ,  $27.8^\circ$  y  $34.8^\circ$ , mientras que para ese mismo grosor incidiendo con polarización perpendicular, la posición teórica de los tres primeros máximos es  $22.6^\circ$ ,  $33.23^\circ$  y  $41.8^\circ$ .

## 2.4. Resonancias con la red plasmónica

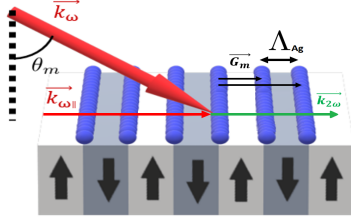


Figura 12: Representación esquemática de un PPLN con nanoestructuras metálicas ordenadas de manera periódica sobre su superficie siendo iluminado para lograr QPM

Actualmente resulta de gran interés, ser capaces de generar segundo armónico en escalas muy pequeñas, por las múltiples aplicaciones que puede tener en diferentes campos de la ciencia y de la tecnología. Como hemos visto, la intensidad del haz de segundo armónico generado depende fuertemente del grosor del cristal por lo que es necesario idear un nuevo mecanismo que permita intensificar la señal del segundo armónico en escalas espaciales muy pequeñas. Una posible forma de conseguirlo, reside en el uso de nanoestructuras metálicas depositadas sobre el cristal no lineal, como se ve en la figura 12.

Las nanopartículas tienen una gran capacidad de confinar e intensificar los campos electromagnéticos en escalas nanométricas, esto hace que al incidir sobre una nanoestructura con un haz luminoso se pueda aumentar la intensidad de dicho haz gracias a la excitación de las resonancias plasmónicas localizadas. Concretamente al incidir sobre cadenas de nanopartículas de plata la máxima intensificación se logra entorno a los  $600 \text{ nm}$  cuando la polarización es paralela a la cadena y en torno a los  $400$  cuando la polarización es perpendicular [5].

La ordenación periódica de las nanoestructuras actúa como una red de difracción, de manera que al incidir sobre la red a ciertos ángulo, se puede lograr la generación de un haz de segundo armónico que se propague internamente por la superficie del cristal antes de salir al exterior, esto produce una gran intensificación de la intensidad del haz de segundo armónico generado, ya que permite excitar los modos normales de todas las cadenas de nanopartículas simultáneamente.

A partir de la condición de ajuste de fase lineal (Figura 1 (b)) se puede demostrar que la longitud de onda ( $\lambda$ ) a la que tienen lugar la resonancias de la red plasmónica al incidir sobre ella con un ángulo  $\theta$  es [6]:

$$\lambda = \frac{2\Lambda_{Ag}}{m} [n_{\omega} \sin(\theta) \pm n_{2\omega}] \quad (25)$$

En nuestro caso particular hay que tener en cuenta que  $m$  puede ser tanto positivo como negativo, que  $n_{2\omega}$  en el  $LiNbO_3$  es siempre mayor que  $n_{\omega} \sin(\theta)$  y que no tiene sentido físico una longitud de onda negativa, de manera que no todas las soluciones que hemos obtenido son válidas. Si  $m$  es positivo es necesario escoger el signo positivo de  $\pm n_{2\omega}$  y viceversa para conseguir longitudes de onda mayores que 0. Entonces la ecuación final es:

$$\lambda = \frac{2\Lambda_{Ag}}{|m|} (n_{2\omega} \pm n_{\omega} \sin(\theta)) \quad (26)$$

En nuestro trabajo hemos fijado la longitud de onda y hemos variado el ángulo de incidencia. Despejando en la ecuación 26 el seno del  $\theta$ , obtenemos que los ángulos a los que se espera observar la resonancia con la red plasmónica verifican:

$$\sin(\theta) = \pm \frac{1}{n_{\omega}} \cdot \left( \frac{m\lambda_{\omega}}{2\Lambda_{Ag}} - n_{2\omega} \right) \quad (27)$$

Vemos que hay una dependencia con el periodo de la red plasmónica ( $\Lambda_{Ag}$ ), por ello quisimos determinar computacionalmente la posición a la que se esperaría ver las resonancias correspondientes a los diferentes órdenes de la red ( $m$ ), en función del periodo de dicha red. De esta forma obtuvimos los siguientes diagramas, tanto para polarización paralela como perpendicular al eje óptico.

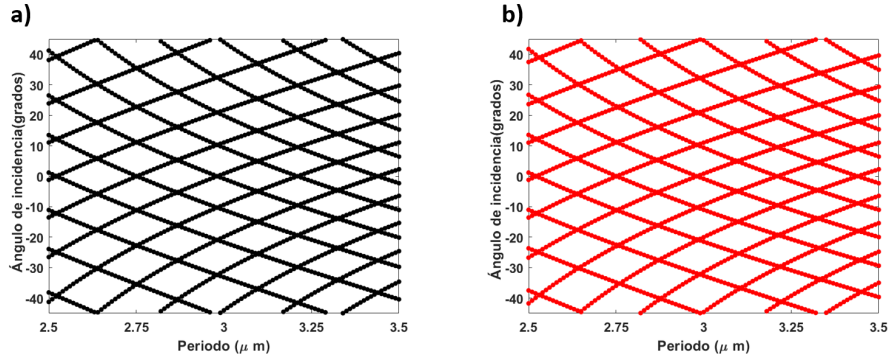


Figura 13: Cálculo teórico de la posición angular de las resonancias de la red plasmónica a) para polarización paralela y b) para polarización perpendicular al eje óptico.

Viendo la figura 13 observamos que hay una dependencia muy fuerte con el periodo de la red, ya que la posición a la que aparecen las resonancias puede variar hasta 5 grados, al cambiar unas décimas de micras el periodo de la red. Por otro lado vemos que la posición angular apenas depende de la polarización (la variación es de décimas de grado), esto se debe a que en el intervalo de ángulos a los que incidimos los índices de refracción ordinario y extraordinario son muy parecidos.

### 3. Método experimental

#### 3.1. Deposición de nanopartículas de plata sobre el PPLN

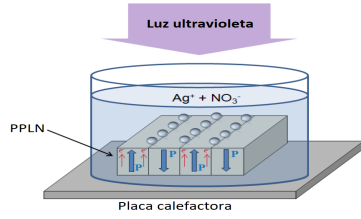


Figura 14: Esquema del proceso utilizado para crear las cadenas de nanopartículas

Para conseguir formar nanoestructuras metálicas sobre el PPLN, se ha utilizado un método llamado litografía ferroeléctrica, que consiste en introducir el cristal de  $LiNbO_3$  en una disolución de nitrato de plata, mientras es iluminado con luz ultravioleta proveniente de una lámpara de mercurio, que emite a 254 nm.

Este método se basa en utilizar la luz ultravioleta para excitar electrones del cristal y utilizarlos con el fin de reducir los iones de plata de la disolución, para

así crear átomos neutros que al agruparse dan lugar a las nanopartículas de plata. La distribución de nanopartículas a lo largo de la superficie del cristal depende de la distribución de electrones excitados dentro del material, que a su vez depende del tipo de cristal utilizado.

En cualquier material con polarización espontánea, aparecen cargas de polarización en su superficie, cuyo signo es igual al de la polarización del material. Para que el cristal sea eléctricamente neutro aparecen también otras cargas que se llaman cargas de apantallamiento y pueden aparecer tanto fuera del cristal (apantallamiento externo) como dentro (apantallamiento interno). Todos los materiales presentan ambos tipos de apantallamiento pero siempre hay uno que predomina sobre el otro [7].

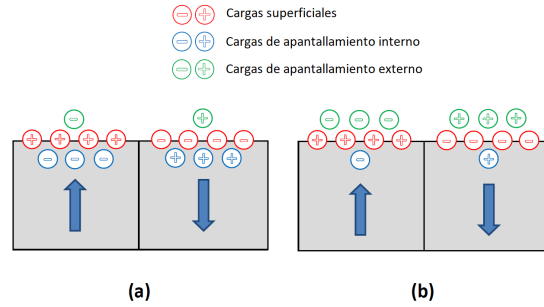


Figura 15: Distribución de cargas en un cristal periódicamente polarizado, a) cuando el apantallamiento es mayoritariamente interno, y b) cuando es mayoritariamente externo

Cuando el apantallamiento es interno las cargas de apantallamiento curvan las bandas de energía del cristal haciendo que sea favorable energéticamente la acumulación de electrones en la superficie del material cuando la polarización es positiva (Figura 16(a)), lo que da lugar a una deposición de nanopartículas sobre el cristal a lo largo de toda la superficie de los dominios positivos (Figura 16(b)).

Por otro lado cuando el apantallamiento es externo las bandas no se curvan, pero se ha demostrado que el cambio de signo de las cargas de apantallamiento hace que se genere un campo eléctrico muy intenso en las fronteras en los dominios [7] (Figura 16(c)), lo que provoca que los electrones se acumulen exclusivamente en dichas fronteras (Figura 16(d)).

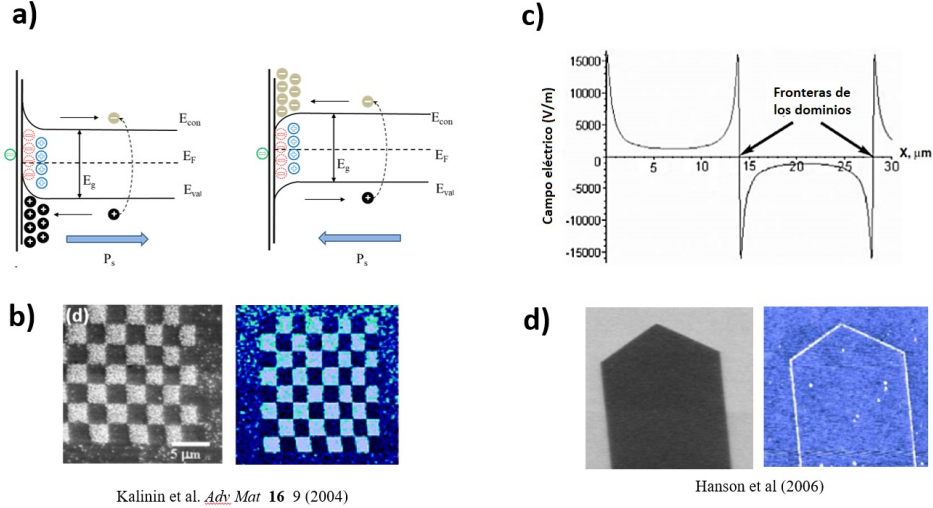


Figura 16: a) Representación de las bandas de conducción y de valencia en un cristal con apantallamiento interno. b) Imagen de un cristal con apantallamiento interno donde se han formado nanopartículas sobre la superficie de los dominios positivos [8]. c) Distribución del campo eléctrico perpendicular a la superficie en un cristal con apantallamiento externo. d) Imagen de un cristal con apantallamiento externo sobre el que se han formado nanopartículas en las fronteras del dominio [9].

El  $LiNbO_3$  presenta un apantallamiento mayoritariamente externo por lo que se esperaría que al depositar las nanopartículas sobre el cristal, estas se agrupasen formando cadenas como la que se observa en la figura 16 (d). Esto es así cuando el tiempo de exposición a la luz ultravioleta no es muy alto, ya que a tiempos suficientemente largos, la contribución del apantallamiento interno deja de ser despreciable haciendo que también se formen nanopartículas sobre los dominios de polaridad positiva.

### 3.2. Medida de la intensidad del patrón de difracción no lineal

El montaje experimental que se utilizó para hacer las medidas es el que se ve en la figura 17 (a) y se representa en la figura 17 (b). Consiste en un láser pulsado en picosegundos de Nd:YAG que emite en 1064 nm un haz que mediante dos espejos hacemos pasar primero por una lámina  $\lambda/2$  con la que controlamos la polarización del haz y después por una lente que nos permite enfocar el haz justo sobre el cristal de  $LiNbO_3$ . La muestra está montada sobre un goniómetro con el que podemos variar fácilmente el ángulo de incidencia.

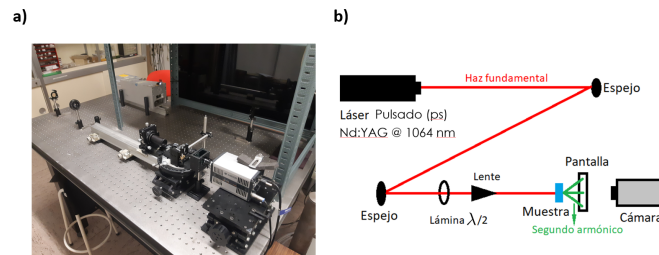


Figura 17: (a) Fotografía del montaje utilizado, y (b) esquema del mismo

La muestra que utilizamos es un cristal de  $LiNbO_3$  comercial que tiene un periodo de red no lineal de aproximadamente  $6.2 \mu m$  (valor que más adelante corroboraremos experimentalmente). En la muestra se genera el segundo armónico direccional que llega a una pantalla donde con el uso de una cámara podemos registrar la intensidad de cada orden del patrón de difracción Raman-Nath que llega a ella.

## 4. Resultados experimentales

### 4.1. Análisis de la difracción no lineal de tipo Raman Nath en ausencia de nanopartículas

Vamos a comenzar analizando los resultados obtenidos para las medidas realizadas sin nanopartículas. La toma de medidas consistió en medir la intensidad de cada orden del patrón de difracción no lineal para un intervalo entre  $30^\circ$  y  $-30^\circ$  grados midiendo con polarización paralela y perpendicular al eje óptico del cristal.

En las siguiente figura se muestran la evolución de la señal de segundo armónico obtenida para distintos ángulos de incidencia cuando la polarización del haz fundamental es paralela (Figura 18 (a)) y perpendicular (Figura 18 (b)) al eje óptico del cristal.

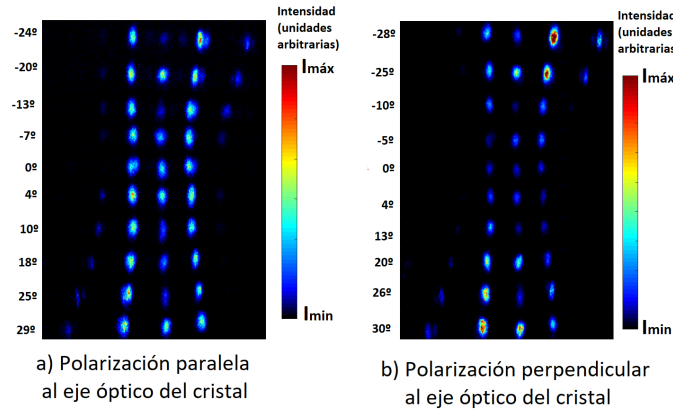


Figura 18: Evolución de la señal Raman-Nath no lineal generada en un PPLN para distintos ángulos de incidencia tanto a) con polarización paralela al eje óptico como b) con polarización perpendicular al eje óptico

En líneas generales, vemos que cuando utilizamos polarización paralela la intensidad del orden 0 varía bastante según el ángulo de incidencia mientras que el orden 1 permanece relativamente constante y de similar intensidad ambos puntos. Por su parte el orden 2 se hace visible a ángulos grandes siendo más intenso uno de los puntos al girar en una dirección y el otro al girar en la contraria.

Cuando utilizamos polarización perpendicular, la intensidad de todos los órdenes del segundo armónico generado se va haciendo más intensa según aumentamos el ángulo de incidencia salvo el orden 0 cuya intensidad va creciendo y decreciendo progresivamente.

En la figura 19 se muestra de manera más detallada los valores de intensidad obtenidos experimentalmente para el orden 0 del patrón de difracción Raman-Nath al incidir con polarización

paralela y perpendicular al eje óptico (Figura 19(a) y 19(c)) y los calculados teóricamente (Figura 19(b) y 19(d)) utilizando la ecuación 2 junto con las expresiones de los  $d_{eff}$  que calculamos en el modelo teórico (ecuaciones 18, 19, 20 y 21).

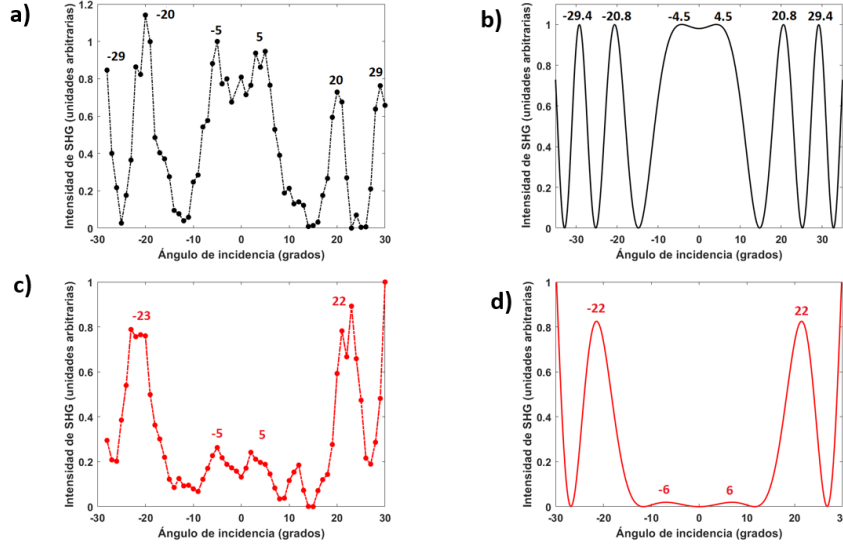


Figura 19: a) Medidas experimentales de la intensidad de la señal de segundo armónico generada en función del ángulo de incidencia, al incidir con polarización paralela al eje óptico. b) Cálculo teórico de dichas medidas para un grosor de  $487,4\mu m$ . c) Medidas experimentales de la intensidad de la señal en función del ángulo de incidencia, al incidir con polarización perpendicular al eje óptico. d) Cálculo teórico de dichas medidas para un grosor de  $489,2\mu m$

Vamos a comenzar analizando las medidas realizadas con polarización paralela al eje óptico: comparando las figuras 19(a) y 19(b) vemos que aunque hay una pequeña variación entre la intensidad relativa de los máximos experimentales y los calculados teóricamente para un grosor de  $487,2\mu m$ , las posiciones a las que aparecen estos coinciden con una precisión de  $\pm 1^\circ$ , lo cual coincide con la incertidumbre experimental que hay en nuestras medidas. De esta forma podemos concluir que el modelo teórico reproduce fielmente las medidas experimentales.

Por otro lado, cuando comparamos las medidas realizadas con polarización perpendicular al eje óptico (Figura 19 (c)) con el cálculo teórico para un grosor de  $489,2\mu m$  (Figura 19(d)) vemos que la posición de los máximos vuelve a coincidir bastante bien con el ajuste teórico, además se ve muy bien el efecto de la  $d_{eff}$  que provoca que la intensidad de los máximos vaya creciendo al aumentar el ángulo de incidencia, tal y como predice la teoría (ecuaciones 22 y 23). En la figura 19 (c) también se observa un quinto máximo a los 12 grados, que no se espera teóricamente. Puede deberse o bien a un error a la hora de realizar las medidas o a la presencia de nanopartículas de plata sobre el cristal que no hubieran sido correctamente limpiadas de la superficie y estuvieran haciendo un efecto de resonancia plasmónica.

El acuerdo entre el espesor que mejor ajusta a las medidas realizadas con ambas polarizaciones es bastante bueno (la diferencia es inferior a  $2\mu m$ ), el motivo por el cual no es exacto puede deberse a la presencia de una ligera inclinación de la muestra al realizar alguna de las medidas.

Para continuar con el análisis del segundo armónico generado, vamos a pasar a estudiar la dependencia de la señal del orden 1 del patrón de difracción Raman-Nath con el ángulo de incidencia. En este caso, como el haz fundamental y el segundo armónico no se propagan en la misma dirección no hay interferencia entre las dos ondas por lo que teóricamente la intensidad solo debe depender de los  $d_{eff}$  como:

$$I \propto (d_{eff}^{(o)} + d_{eff}^{(e)})^2 \quad (28)$$

Las expresiones de los  $d_{eff}$  siguen siendo las mismas, pero hay que tener en cuenta que el haz fundamental y el segundo armónico tienen diferente ángulo de propagación por el cristal.

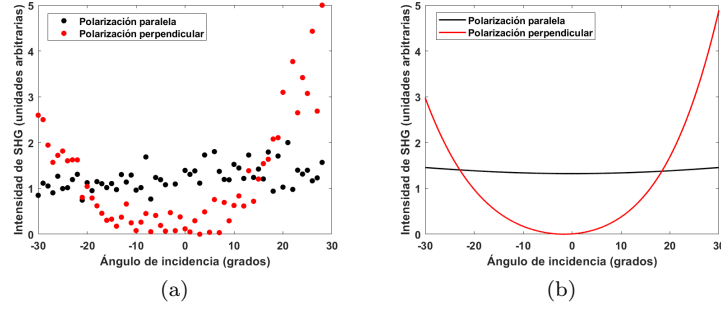


Figura 20: a) Intensidad del orden 1 del patrón de difracción no lineal en función del ángulo de incidencia para polarización paralela y perpendicular al eje óptico del cristal. b) Cálculo teórico de las curvas que se esperaba ver al realizar las medidas

En la figura 20 hemos comparado las medidas experimentales (Figura 20(a)) con los cálculos teóricos (Figura 20(b)) y vemos que los puntos medidos experimentalmente reproducen bastante bien las curvas que predice la teoría, por lo que se ha demostrado que el modelo se cumple también a órdenes de difracción diferentes a 0.

## 4.2. Difracción no lineal en el sistema Ag-PPLN

Una vez caracterizada la generación de segundo armónico direccional en un PPLN en ausencia de nanopartículas, vamos a pasar a ver como influyen estas en la intensidad de la señal de segundo armónico generada en función del ángulo de incidencia.

Para ello hemos comenzado estudiando una distribución laminar de nanopartículas ordenadas aleatoriamente sobre la superficie, y después hemos repetido las medidas para una distribución formada por cadenas lineales.

### 4.2.1. Distribución laminar de nanopartículas de plata

#### Fabricación y caracterización de las estructuras laminares nanopartículas

Para conseguir formar la red se introdujo el cristal de  $LiNbO_3$  en una disolución 0,01 molar de nitrato de plata calentada a 50°C durante 6 minutos y medio, siendo iluminado con luz ultravioleta.



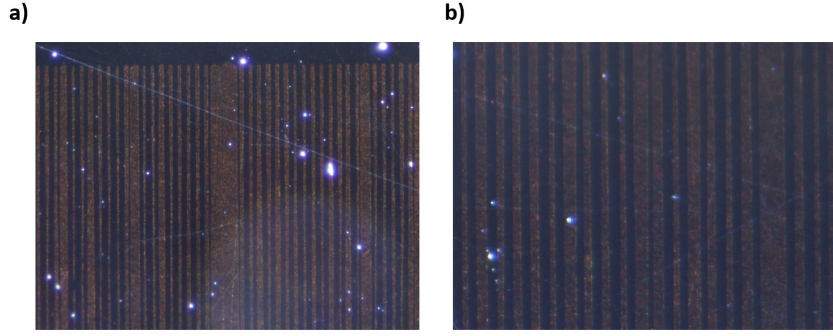


Figura 21: Imágenes de campo oscuro de la red de nanopartículas que se formó sobre el cristal para diferentes magnificaciones

En las fotografías de la figura 21 vemos como se han depositado las nanopartículas sobre los dominios del cristal creando la red plasmónica que buscábamos. Además se aprecia que tanto el tamaño como la separación de las bandas no son del todo constantes lo cual puede deberse a que los dominios de la muestra no sean totalmente periódicos, y puede ser una fuente de error a la hora de realizar las medidas, ya que como vimos en el análisis teórico (figura 13) hay una dependencia muy fuerte de la posición de los máximos con el periodo de la red.

Un primer fenómeno que cabría esperar observar tras depositar las nanopartículas sobre el cristal, es que estas actuaran como una red de difracción micrométrica. Por ello, al incidir sobre el cristal con un haz láser se esperaría ver un patrón de difracción lineal en el que la posición de los diferentes órdenes depende de la longitud de onda del láser y del periodo de la red como:

$$\alpha = \frac{m\lambda}{2\Lambda_{Ag}} \quad (29)$$

Quisimos utilizar este efecto para estimar el periodo de nuestra red plasmónica, para ello incidimos sobre el cristal primero con un haz láser de 632.8 nm y luego con otro de 532 nm obteniendo los siguientes patrones:

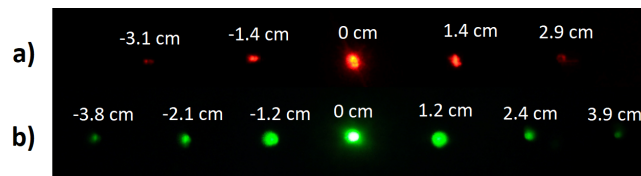


Figura 22: Patrones de difracción obtenidos experimentalmente al incidir sobre la red plasmónica. a) Usando una  $\lambda=632.8$  nm. b) Usando una  $\lambda=532$  nm. Para que el orden 0 no saturase la imagen se utilizó un filtro óptico para disminuir la intensidad de dicho punto antes de llegar a la pantalla. Nótese que la red plasmónica es superficial y esta formada por nanopartículas de unos  $50\mu m$  de radio por lo que la mayor parte del haz no se difracta

A partir de la separación entre los puntos sobre la pantalla y de la distancia entre la pantalla y la muestra podemos calcular la separación angular entre los diferentes órdenes. Al representar dicha separación angular frente al producto  $m \cdot \lambda$  se espera observar una recta a partir de cuya pendiente se puede calcular el periodo de la red plasmónica.



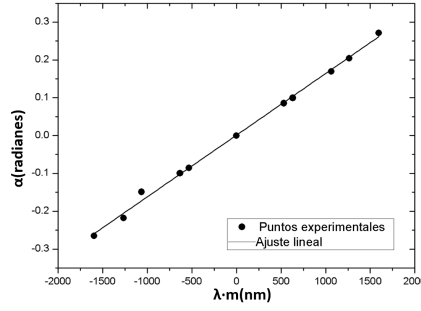


Figura 23: Posición angular medida experimentalmente de los diferentes órdenes de difracción en función del producto la longitud de onda por el orden correspondiente y ajuste lineal de las medidas. (Las barras de error no se ven porque son más pequeñas que el grosor de los puntos)

Vemos, que tal y como habíamos predicho los puntos se ajustan muy bien a una recta cuya pendiente es  $(1,63 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ . Sabiendo que la pendiente es igual a  $(2\Lambda_{Ag})^{-1}$ , despejamos el periodo de la red plasmónica y obtenemos que vale  $\Lambda_{Ag} = 3,07 \pm 0,06 \mu\text{m}$ . Según los datos del fabricante del cristal, la red no lineal tienen un periodo de  $6,2\mu\text{m}$ , como el periodo de la red plasmónica es la mitad del periodo de los dominios, nuestras medidas incluyen dentro de la incertidumbre experimental el valor que se esperaba obtener ( $3,1\mu\text{m}$ ).

### Análisis de la difracción Raman-Nath en presencia de una red plasmónica

Ahora vamos a pasar a estudiar las resonancias de la red plasmónica, que como ya adelantamos en los fundamentos teóricos se espera observar. Para ello, volvimos a medir la intensidad de los diferentes órdenes del patrón de difracción Raman Nath al ir variando el ángulo de incidencia.

Vamos a comenzar analizando las medidas realizadas con polarización paralela al eje óptico del cristal. En la figura 24 (a) se comparan algunas de las imágenes que tomamos al medir con nanopartículas de plata y sin ellas. En la figura 24 (b) se muestra el valor de la intensidad de la señal generada para los diferentes ángulos de incidencia y se compara con las medidas que se realizaron en ausencia de nanopartículas.

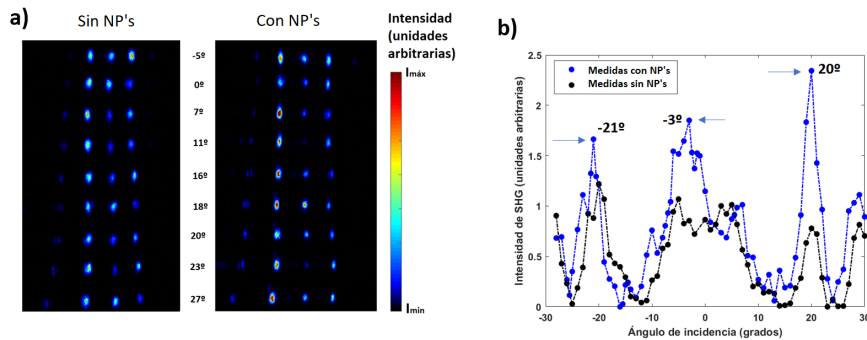


Figura 24: a) Comparación de algunas de las imágenes tomadas al incidir con polarización paralela al eje óptico tras haber depositado las nanopartículas, con las imágenes tomadas antes de depositarlas. b) Comparación de las medidas realizadas antes y después de depositar las nanopartículas al incidir con sobre el cristal con polarización paralela al eje óptico

Mirando la figura 24 (b) se distinguen claramente 2 máximos que son mucho más intensos tras depositar las nanopartículas. Estos máximos aparecen a los  $-3^\circ$  y a los  $20^\circ$  lo que concuerda con la presencia de resonancias de red plasmónica que esperábamos ver. Además hay un tercer máximo a los  $-21^\circ$  que también destaca sobre el que se obtuvo al medir en ausencia de nanopartículas, aunque dado que la diferencia entre las intensidades no es muy alta no puede descartarse que sea consecuencia de un error experimental.

Según el análisis teórico se esperaría ver un mayor número de resonancias del que se ve. Esto puede deberse a que al variar el ángulo de incidencia, la región de la red plasmónica sobre la que se incide va cambiando, y como se ve en las imágenes de la figura 21 hay zonas que son poco periódicas y por tanto es más difícil que puedan generar la resonancia de red. Además, el fuerte comportamiento oscilatorio que presenta la intensidad de la señal no lineal debido a la variación del camino recorrido en el medio cristalino puede camuflar resonancias que coincidan con los mínimos de intensidad.

Una vez analizadas las medidas correspondientes a polarización paralela al eje óptico vamos a pasar a estudiar las medidas realizadas con polarización perpendicular a dicho eje. En la figura 25 (a) vemos un resumen de las imágenes tomadas para diferentes ángulos y su comparación con las que hicimos al medir en ausencia de la red plasmónica. Por otro lado en la figura 25(c) se ha representado la variación de la intensidad de la señal del orden 0 del patrón de difracción no lineal con el ángulo de incidencia, junto con las medidas que tomamos al incidir sobre el material en ausencia de nanopartículas. Para facilitar la visualización de los máximos se presentan solo las medidas tomadas al girar el goniómetro en una dirección.

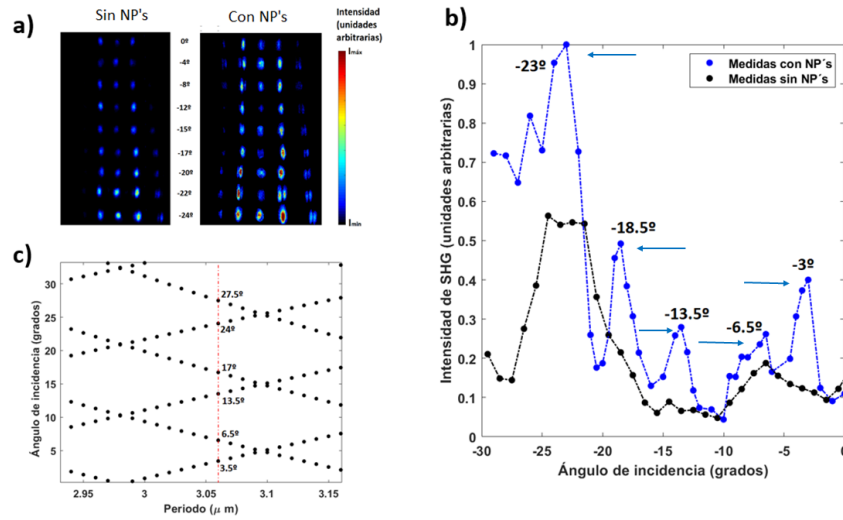


Figura 25: a) Intensidad del orden 0 de difracción no lineal en función del ángulo de incidencia cuando la muestra contiene nanopartículas de plata. b) Mismas medidas pero sin las nanopartículas de plata. c) Predicción teórica de la posición angular de las resonancias de la red plasmónica

A la vista de la figura 25(b) observamos que tras depositar las nanopartículas aparecen varios máximos nuevos que corresponden a resonancias de la red plasmónica a diferentes órdenes. Concretamente han aparecido en  $-3^\circ$ ,  $-6.5^\circ$ ,  $-13.5^\circ$  y  $-18.5^\circ$ ,  $-23^\circ$ . Dado que en esta ocasión se distinguen claramente un mayor número de máximos podemos comparar su posición con la

calculada teóricamente (Figura 25 (c)). El periodo que mejor ajusta a las medidas que hemos realizado es  $3.06 \mu m$ , para el cual se esperaría observar máximos a  $-3.5^\circ$ ,  $-6.5^\circ$ ,  $-13.5^\circ$ ,  $-17^\circ$  y  $-24^\circ$ .

Vemos que hay muy buen acuerdo entre las posiciones calculadas a partir del modelo teórico que hemos utilizado y las posiciones determinadas experimentalmente, ya que las diferencias que se observan son del orden de la incertidumbre experimental que tenemos en nuestras medidas. Esto nos permite concluir que estamos observando resonancias con la red plasmónica.

#### 4.2.2. Distribución unidimensional de las nanopartículas

##### Deposición de las nanopartículas

Para conseguir formar las cadenas de nanopartículas volvimos a utilizar una disolución 0,01 molar de nitrato de plata calentada a  $50^\circ$ , pero en esta ocasión el tiempo de exposición a la luz ultravioleta fue de 4 minutos. De esta forma la cantidad de nanopartículas que se forman sobre los dominios es despreciable respecto a las formadas en las fronteras y se logra crear una red de cadenas de nanopartículas como las que se ven en las figuras 26 (a) y (b).

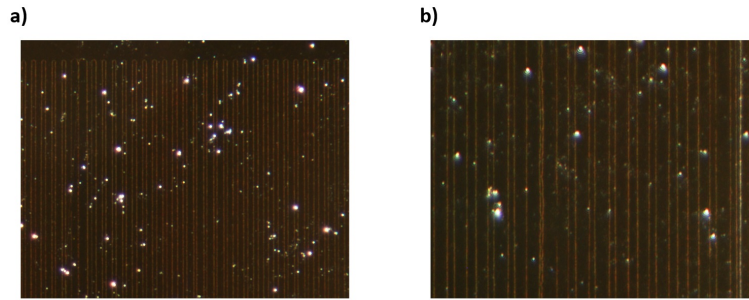


Figura 26: Imágenes de campo oscuro de la red de nanopartículas que se formó sobre el cristal para diferentes magnificaciones

En las imágenes de la figura 26 vemos las cadenas de nanopartículas que depositamos sobre la muestra. Se observa claramente que ahora en las regiones entre las cadenas prácticamente no se aprecia la presencia de nanopartículas, a diferencia de lo que ocurría en el caso anterior, en el que además de las cadenas también había mucha concentración de plata en los dominios positivos del cristal.

De nuevo repetimos el proceso de medir la intensidad de los órdenes para diferentes ángulos de incidencia y obtuvimos los resultados que vamos a comentar a continuación, tanto para polarización paralela como perpendicular al eje óptico.

##### Resonancias de la red plasmónica incidiendo con polarización paralela al eje óptico del cristal

Vamos a comenzar analizando las medidas realizadas al incidir con polarización paralela al eje óptico sobre el PPLN. En la figura 27 (a) se han representado algunas de las imágenes que tomamos para hacer las medidas y se han comparado con las imágenes tomadas en ausencia de nanopartículas. En la figura 27 (b) se ha representado la señal de segundo armónico generada, en función del ángulo de incidencia para los diferentes órdenes del patrón de difracción no lineal

al medir en ausencia de nanopartículas. En la figura 27 (c) se han representado las medidas análogas realizadas en presencia de nanopartículas.

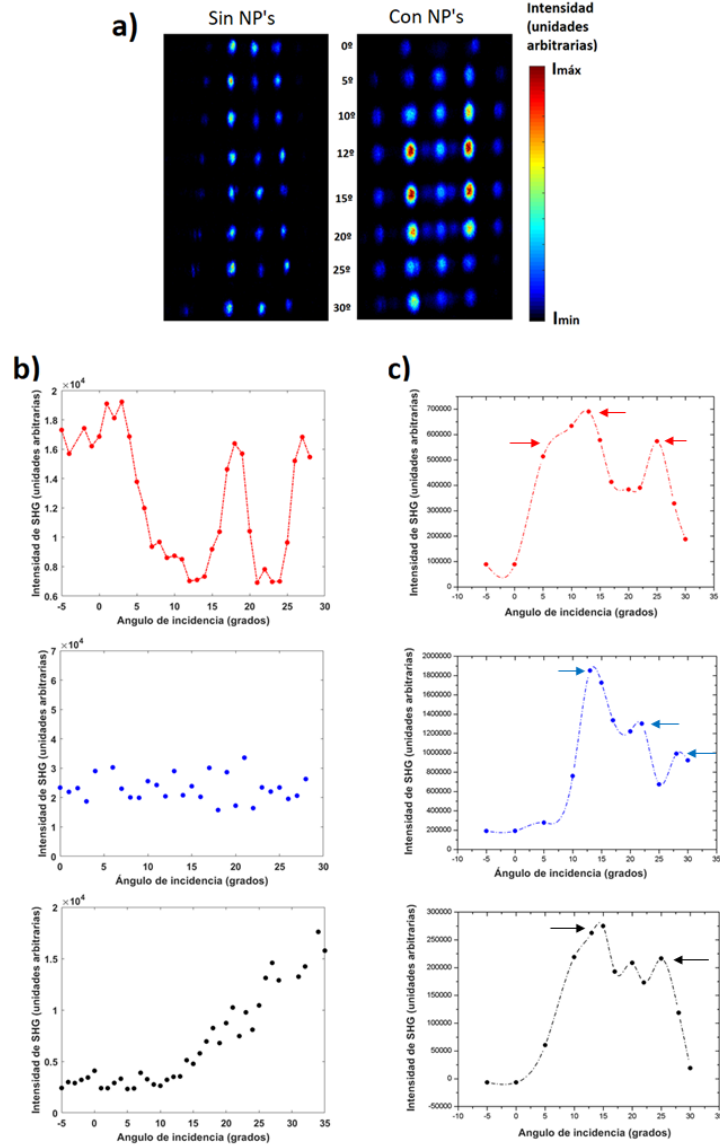


Figura 27: a) Imágenes del patrón de difracción Raman-Nath observado al incidir a diferentes ángulos al medir con y sin nanopartículas. b) Intensidad de los órdenes 0, 1 y 2 del patrón de difracción no lineal al medir en ausencia de nanopartículas. c) Intensidad de los órdenes 0, 1 y 2 del patrón de difracción no lineal al medir en presencia de nanopartículas de plata.

Las medidas del orden 0 son en las que el efecto de las nanopartículas resulta menos evidente ya que al medir sin ellas también se observa un comportamiento oscilatorio de la intensidad y por tanto a partir únicamente de estas medidas no podemos concluir la presencia de resonancias plasmónicas, ya que los máximos de intensidad también podrían ser consecuencia de la variación del camino óptico recorrido por el cristal.

Dicho esto, también es cierto que las posiciones a las que aparecen dichos máximos son muy próximas a las posiciones a las que observamos las resonancias de la red plasmónica al hacer las medidas en presencia de una red de bandas de nanopartículas. En estas medidas observamos los máximos a 6°, 12° y 25°, mientras que en las anteriores medidas observamos resonancias a

6.5°, 13.5° y 23°. En consecuencia aunque no podamos asegurar la presencia de resonancias de red plasmónica, tampoco podemos descartar que las estemos observando.

Sin embargo analizando las intensidades de cualquiera de los puntos del orden 1 si que podemos asegurar la presencia de resonancias de la red plasmónica. Según el modelo teórico que hemos utilizado y que además hemos confirmado experimentalmente, la intensidad del orden 1 debería ser prácticamente constante y aumentar muy lentamente con el ángulo de incidencia, sin embargo observamos un comportamiento oscilatorio en el que se aprecia un aumento de la intensidad de casi un orden de magnitud al incidir a determinados ángulos. Este fenómeno solo puede deberse a un efecto de resonancia con la red plasmónica que produce los 3 máximos de intensidad observados.

El análisis del orden 2 también nos permite confirmar la presencia de resonancias de la red ya que según el modelo teórico que hicimos para medidas sin plata, nuevamente se esperaba observar un ligero aumento de la intensidad al ir aumentando el ángulo de incidencia, sin embargo se ve claramente un comportamiento oscilatorio, en el que se distinguen 2 máximos que son consecuencia de resonancias con la red. Además se ve un tercero que podría ser otra resonancia, pero al ser un único punto no se puede descartar que sea un error experimental.

### Resonancias de la red plasmónica con polarización perpendicular al eje óptico del cristal

Ahora vamos a estudiar las medidas realizadas con polarización perpendicular.

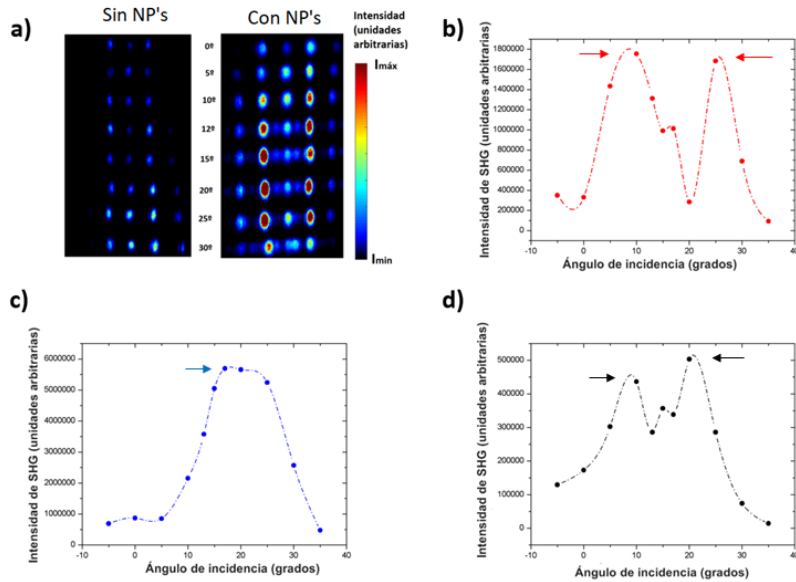


Figura 28: a) Resumen de las imágenes tomadas al incidir sobre el cristal con polarización perpendicular al eje óptico junto con las análogas realizadas al medir en ausencia de nanopartículas. b) c) y d) Intensidad del segundo armónico en función del ángulo de incidencia para el orden 0, 1 y 2 respectivamente del patrón de difracción Raman-Nath.

Observando las 3 gráficas de la figura 28, vemos nuevamente que en las medidas de los 3 órdenes se observa que el comportamiento es muy diferente del que veíamos al analizar las medidas en ausencia de nanopartículas.

En el orden 0, al medir sin la red plasmónica veíamos un comportamiento oscilatorio en el que la intensidad de los máximos aumentaba rápidamente con el ángulo de incidencia, sin embargo ahora vemos que los dos máximos que se distinguen tienen una intensidad muy similar y mucho mayor que la intensidad de los mínimos. El hecho de que los dos máximos tengan aproximadamente la misma intensidad nos hace pensar que la curva de intensidad está gobernada por el efecto de las resonancias de la red plasmónica, dejando en un segundo plano los efectos relacionados con la variación del  $d_{eff}$ .

Al analizar el orden 1 hay que tener en cuenta que el aumento de la señal fue tan alto que saturó el límite de intensidad que podía detectar la cámara que debía registrar la señal generada. Esto ha provocado que se vea un único máximo muy ancho. Pese a ello, vemos nuevamente el efecto de la red, ya que según las medidas realizadas en ausencia de plata la intensidad debería aumentar progresivamente al aumentar el ángulo de incidencia, sin embargo, tras alcanzar el máximo de intensidad esta vuelve a disminuir.

Finalmente en el orden 2 se vuelven a distinguir claramente 2 máximos que no se esperaba ver de no ser por la red plasmónica. En definitiva podemos concluir que estamos observando resonancias de la red plasmónica al generar el segundo armónico.

Comparando estas medidas con las realizadas cuando depositamos las nanopartículas formando bandas, vemos que en ambos casos se observan acoples con la red, sin embargo, al utilizar las cadenas este proceso es mucho más eficiente.

Esto se debe a que cuando las partículas forman cadenas estas conforman una línea más o menos recta en la que la distancia entre las nanopartículas es más o menos constante (Figura 29(a)), por ello cuando incide luz electromagnética con polarización paralela se puede excitar el modo longitudinal correspondiente a dicha cadena y cuando se incide con polarización perpendicular el modo transversal que corresponde a una sola partícula. Por otro lado cuando se forman las bandas, las nanopartículas no están igual de bien alineadas (Figura 29(b)), por ello es más difícil que se exciten los modos normales de la banda (tanto el longitudinal como el transversal), por ello al acoplarse con la red y excitar los modos de todas las bandas el proceso es menos eficiente.

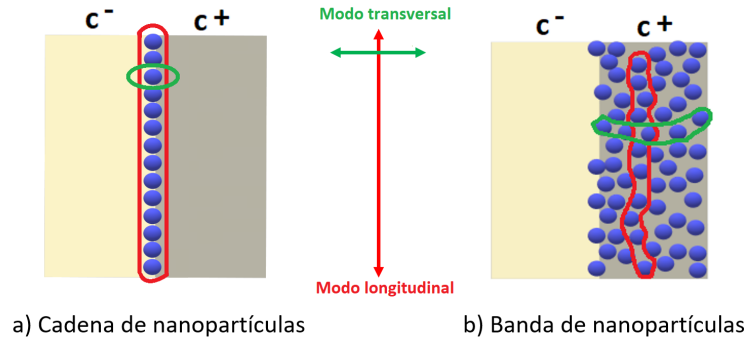


Figura 29: Representación de la disposición de las nanopartículas de plata de sus modos normales a) Cuando forman una cadena. b) Cuando forman una banda.

## 5. Conclusiones

En resumen, en primer lugar hemos estudiado la generación de segundo armónico direccional mediante un ajuste de fases transversal en un PPLN, estudiando la dependencia con el ángulo de incidencia de la intensidad de los diferentes órdenes del patrón de difracción no lineal de tipo Ramman-Nath observado.

Además hemos analizado como varía dicha dependencia al usar polarización paralela y perpendicular al eje óptico del cristal. En este estudio hemos visto que mientras que al incidir con polarización paralela al eje óptico del cristal la intensidad aumenta muy ligeramente al aumentar el ángulo de incidencia, cuando la polarización es perpendicular el aumento es muy significativo como consecuencia de la variación del  $d_{eff}$ . Asimismo se ha observado que la intensidad del orden 0 además presenta un comportamiento oscilatorio debido a la variación del camino recorrido por el cristal al variar el ángulo de incidencia.

Por otro lado hemos utilizado el método de litografía ferroeléctrica para crear una red plasmónica de nanopartículas de plata sobre el cristal de  $LiNbO_3$ , siendo capaces de formar una red compuesta o bien por bandas, o bien por cadenas de nanopartículas.

También se ha demostrado la capacidad de los sistemas híbridos (Ag-PPLN) fabricados para actuar como redes de difracción plasmónicas, lo que nos ha permitido determinar el periodo de la red plasmónica.

Por último se ha analizado la interacción entre las resonancias plasmónicas de red con la señal del segundo armónico direccional generado en el PPLN y se ha demostrado que pueden llegar a dar lugar a un aumento de la intensidad de un orden de magnitud.

## Referencias

- [1] Luis Mateos Tapia (2014). Procesos no lineales multiples en ferroelectrivos microestructurados (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Departamento de física de materiales.
- [2] K. Kalinowski, P. Roedig, Y. Sheng, M. Ayoub, J. Imbrock, C. Denz, and W. Krolikowski, Enhanced Cerenkov second-harmonic emission in nonlinear photonic structures, *Opt. Lett.* 37, 1832-1834 (2012).
- [3] Pablo Molina (2008). Cristales fotónicos no lineales bidimensionales ópticamente activos (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Departamento de física de materiales.
- [4] Saltiel, S. M., Neshev, D. N., Krolikowski, W., Arie, A., Bang, O., & Kivshar, Y. S. (2009). Multiorder nonlinear diffraction in frequency doubling processes. *Optics letters*, 34(6), 848-850.
- [5] E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M.O Ramírez, J. Aizpurua, L.E. Bausá. (2015). Polarization-selective enhancement of  $Nd^{3+}$  photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles. *Journal of Luminescence* 169:569

- [6] Michaeli, Lior and Keren-Zur, Shay and Avayu, Ori and Suchowski, Haim and Ellenbogen, Tal. (2017). Nonlinear Surface Lattice Resonance in Plasmonic Nanoparticle Arrays. *Physical Review Letters* 118, 118.243904.
- [7] Eduardo Yraola Crespo (2015) Luminescence plasmon enhancement and laser at the nanoscale in a  $Nd^{3+}$  based solid state gain medium (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Departamento de física de materiales.
- [8] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, J. H. Ferris, Q. Zhang, S. Dunn, *Nano Letters* 2002, 2, 589.
- [9] J. N. Hanson, B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Gruverman, *Nanotechnology* 2006, 17, 4946